

93929  
⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

Übersetzung der  
europäischen Patentschrift  
⑦ EP 0 676 920 B 1  
⑩ DE 693 22 660 T 2

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 23 B 7/00**  
B 65 D 51/16  
A 23 L 3/3418  
A 23 B 7/148  
B 65 D 81/24

DE 693 22 660 T 2

② Deutsches Aktenzeichen:	693 22 660.9
⑥ PCT-Aktenzeichen:	PCT/US93/10669
⑥ Europäisches Aktenzeichen:	94 901 287.6
⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 94/12040
⑥ PCT-Anmeldetag:	3. 11. 93
⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	9. 6. 94
⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	18. 10. 95
⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	16. 12. 98
④ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	1. 7. 99

③ Patentinhaber:  
Fresh Western Marketing, Inc., Salinas, Calif., US  
④ Vertreter:  
Betten & Resch, 80469 München  
⑧ Benannte Vertragstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, NL,  
PT, SE

② Erfinder:  
VARRIANO-MARSTON, Elizabeth, Wilmington, DE  
19810, US; THOMAS, Eugene P., Aptos, CA 95003,  
US; ANTOON, Mitchell K., Jr., Raleigh, NC 27606,  
US

④ VERPACKUNG MIT KONTROLIERTER ATMOSPHÄRE FÜR ATMENDE PRODUKTE UND METHODE ZUR  
VERZÖGERUNG DER REIFUNG SOLCHER PRODUKTE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 693 22 660 T 2

BEST AVAILABLE COPY

20.01.99

- 1 -

## TECHNISCHES GEBIET

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Verpackungen für atmende Gegenstände wie Frischobst und Gemüse und insbesondere einen Behälter mit einer beschichteten porösen Membran zur Verwendung bei der Kontrolle des Stroms von Sauerstoff und Kohlendioxid in den und/oder aus dem Erzeugnisbehälter.

## STAND DER TECHNIK

Bekanntermaßen können die Speisequalität und/oder das Erscheinungsbild von atmenden Gegenständen wie Frischobst, Gemüse und Blumen (nachstehend "Erzeugnisse") erhalten werden, indem die Atmosphäre innerhalb der Verpackung, die das Erzeugnis faßt, kontrolliert wird. Zum Beispiel beschreibt das US-Patent 4 842 875, erteilt für H. Anderson am 27. Juni 1989, eine grundlegende Methode, die umfaßt, den Strom von Sauerstoff und Kohlendioxid in den und aus dem Behälter, der das Erzeugnis faßt, zu kontrollieren. Der Behälter, "Verpackung mit kontrollierter Atmosphäre" genannt, besteht aus einer im wesentlichen gasundurchlässigen Verpackung, die ein oder mehr Platten aus einer mikroporösen Kunststoffmembran aufweist, die eine Sauerstoffdurchlässigkeit im Bereich von 77.500 bis 465.000.000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-Atmosphäre-Tag hat. Indem die Durchlässigkeit und oder die Größe der Platte verändert wird, können verschiedene optimierte Sauerstoff- und Kohlendioxidpegel innerhalb der Verpackung für längere Zeiträume aufrechterhalten werden, wodurch ein Verfahren zur Verzögerung der Reifungsprozesse von verschiedenen Produkten zur Verfügung gestellt wird.

Das US-Patent 4 923 703, erteilt für M. Antoon am 8. Mai 1990, beschreibt einen mikroporösen Film zur Verwendung als eine Platte in einer Verpackung mit kontrollierter Atmosphäre, der aus einem einachsig orientierten Polyolefin-Film mit einem inerten Füllstoff besteht.

Das US-Patent 4 910 032, erteilt für M. Antoon am 20. März 1990, beschreibt

20.01.89

-2-

eine Verpackung mit kontrollierter Atmosphäre, die eine erste Membran aus einem einachsig oder zweiachsig orientierten Polymerfilm, der für Sauerstoff und Kohlendioxid durchlässig ist, und eine zweite Membran aufweist, die für Wasser durchlässig, aber für Sauerstoff und Kohlendioxid undurchlässig ist.

Das US-Patent 4 879 078, erteilt für M. Antoon am 7. November 1989, und das US-Patent 4 923 650, erteilt für M. Antoon am 20. Mai 1990, beschreiben Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Filmen, die in Verpackungen mit kontrollierter Atmosphäre für Erzeugnisse verwendbar sind.

Weitere Patente, die mit diesem Gebiet zu tun haben, sind das US-Patent 4 939 030, erteilt für S. Tsuji et al. am 3. Juli 1990, das einen Dreischicht-Film offenbart, der eine Vinylacetatschicht enthält, zur Verwendung bei Erzeugnisverpackungen, und das US-Patent 4 996 071, erteilt für L. Bell am 26. Februar 1991, das offenbart, den Oberflächenbereich des Films zu verändern, um die Atmosphäre innerhalb einer Erzeugnisverpackung zu kontrollieren.

Weitere Patente, die mit diesem Gebiet zu tun haben, für die vorliegende Erfindung aber nicht als erheblich angesehen werden, sind das US-Patent 3 625 876, erteilt für C. Fitko am 7. Dezember 1971, das US-Patent 4 769 262, erteilt für A. Ferrar et al. am 6. September 1988 und das US-Patent 5 026 591, erteilt für R. Henn et al. am 25. Juni 1991.

Antoon (US 5 045 331) offenbart einen Behälter für eine Verpackung mit kontrollierter Atmosphäre, die einen Behälter aufweist, der aus einem im wesentlichen gasundurchlässigen Material ausgeführt ist. Der Behälter enthält eine durchlässige Kontrollplatte aus Vliesmaterial, das mit einem wasserfesten Kunstharz beschichtet ist. Wenn Erzeugnisse in den Behälter gelegt werden, ermöglicht die Platte eine dynamische Kontrolle der Atmosphäre im Behälter, um die Erzeugnisse besser frisch zu halten. Die Kontrolle der Atmosphäre innerhalb des Behälters erzielt man durch geeignete Dimensionierung der durchlässigen Kontrollplatte in bezug auf die Erzeugnismasse, den freien Gasraum innerhalb des gefüllten Behälters, den At-

30.01.9

- 3 -

mungsgrad des Erzeugnisses und die Durchlässigkeitseigenschaften des Behälters und der Platte (siehe Seite 4, Zeile 63).

Magnen (US 3 507 667/FR 1 567 996) offenbart eine Tasche, die aus einem im wesentlichen gasundurchlässigen Material auszuführen ist. Die Tasche enthält ein halbdurchlässiges Fenster, das einen Silikonelastomerfilm aufweist, in den ein Gewebe eingebettet ist. Die Kontrolle der Atmosphäre erzielt man durch Dimensionierung des Fensters pro Nutzvolumeneinheit der Tasche (siehe Seite 2, Zeilen 2 - 8).

Dieser ganze Stand der Technik lehrt, daß zur Herstellung und Aufrechterhaltung von verschiedenen Sauerstoff/Kohlendioxid-Verhältnissen innerhalb der Verpackung entweder die Durchlässigkeit der mikroporösen Membran verändert werden muß, indem die chemische Zusammensetzung des zur Herstellung der Membran verwendeten Films geändert wird, oder die Größe der Membranplatte verändert werden muß.

#### OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung umfaßt einen Behälter zur Verzögerung der Reifung von atmenden Erzeugnissen, wie im beigefügten Patentanspruch 1 angegeben. Eine beschichtete poröse Membranplatte ist im Kontakt mit und über einem Loch in einem im wesentlichen porenenfreien Behälter angeordnet, um einen Bereich zu schaffen, durch den ein begrenztes Volumen Kohlendioxid und Sauerstoff in einem Grad (Durchlässigkeit), der innerhalb eines für die Art und die Menge der Erzeugnisse in der Verpackung spezifischen Bereichs liegt, zwischen dem Inneren des Behälters und der äußeren umgebenden Atmosphäre strömen kann. Die Kombination aus dem porenenfreien Behälter und der beschichteten porösen Membranplatte verzögert die Reifung der Erzeugnisse, indem sie zuläßt, daß die Konzentration von Sauerstoff und Kohlendioxid im Behälter innerhalb eines Konzentrationsbereichs gehalten wird, der für die Art und die Menge der Erzeugnisse innerhalb der Verpackung einigermaßen optimal ist. Die beschichtete poröse Membranplatte der vorliegenden Erfindung kann aus einem Basissubstrat wie Polypropylen oder Polyethylen, einem

aus diesen Polymeren hergestellten Vliessubstrat oder Papier (nachstehend "Substrat") bestehen, dessen Durchlässigkeitsgrad für Sauerstoff und Kohlendioxid im Bereich von zum Beispiel 77.500 bis 465.000.000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag (5.000 bis 30.000:000 cm<sup>3</sup>/100 Inch<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag) liegt. Dieser Bereich wird dann auf einen gewünschten Pegel vermindert, der für die Art und die Menge der zu verpackenden Erzeugnisse geeignet ist, indem eine Beschichtung aus einem porösitätsmindernden, filmbildenden Stoff wie einem Polymer auf Acrylbasis auf das Substrat aufgetragen wird, was durch das Muster des Auftragens und wahlweise das Beschichtungsgewicht (Dicke) den Durchlässigkeitsgrad des Substrats auf einen gewünschten Bereich von Durchlässigkeitsgraden vermindert. Die prozentuale Verminderung des Durchlässigkeitsgrades für Sauerstoff und Kohlendioxid des Substrats kann von 15 Prozent bis fast 100 Prozent verändert werden, indem die oben erwähnten Eigenschaften der darauf aufgetragenen Beschichtung geändert werden.

Die beschichtete poröse Membranplatte der vorliegenden Erfindung unterscheidet sich von der im Stand der Technik (z.B. von Antoon im US-Patent 4 879 078) beschriebenen porösen Membranplatte darin, daß der Stand der Technik die Bestandteile des Membranmaterials verändert, um Membranen mit unterschiedlichen Durchlässigkeiten zu erzeugen, während bei der vorliegenden Erfindung ein einziges Substrat benutzt werden kann, um verschiedene Membranen für verschiedene Arten und/oder Mengen von Erzeugnissen herzustellen, indem einfach die Eigenschaften eines auf das einzige Substrat aufgetragenen porösitätsmindernden Beschichtungsmaterials verändert werden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Für ein vollständigeres Verständnis der vorliegenden Erfindung wird in der folgenden Beschreibung auf die beigelegte Zeichnung Bezug genommen, in der:

Figur 1 ist eine schematische Querschnittsdarstellung einer beschichteten Membran gemäß der vorliegenden Erfindung.

Figur 2 ist eine Draufsicht auf eine Membran mit einer in einem Dreiecksmuster

aufgetragenen Beschichtung.

Figur 3 ist eine Draufsicht auf eine Membran mit einer in einer homogenen Struktur aufgetragenen Beschichtung.

Figur 4 ist eine Querschnittsansicht eines Behälters gemäß der vorliegenden Erfindung.

Figur 5 ist eine schematische Querschnittsdarstellung einer beschichteten Membran mit einer Farbschicht und einer Klebeschicht.

Überall in den verschiedenen Figuren der Zeichnung beziehen sich die Bezugszeichen auf gleiche oder auf äquivalente Teile der vorliegenden Erfindung.

Fig. 1 ist eine Prinzipskizze einer beschichteten Membran 10, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Die Membran 10 enthält ein Substrat 14 und eine Beschichtung 18, die auf eine Oberfläche 16 des Substrats 14 aufgetragen wird, um die Durchlässigkeit des Substrats 14 für Sauerstoff und Kohlendioxid zu vermindern. Die Oberfläche 16 ist eine Seite des Substrats 14, durch die Sauerstoff und Kohlendioxid hindurchtreten müssen, um durch das Substrat 14 zu fließen.

Das Substrat 14 kann ein beliebiges poröses Material sein, das die folgenden Eigenschaften hat: (1) die Sauerstoffdurchlässigkeit sollte im Bereich von 77.500 bis 465.000.000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag (5.000 bis 30.000.000 cm<sup>3</sup>/100 Inch<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag) liegen; (2) das Substrat 14 muß mit der Beschichtung 18, mit einem Klebstoff und mit Druckfarbe verträglich sein; und (3) das CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Durchlässigkeitsverhältnis des Substrats 14 kann von 1:1 bis 8:1 reichen, wobei der bevorzugte Bereich 1:1 bis 4:1 ist.

In der bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat 14 ein mikroporöser Polypropylenfilm wie der von Antoon im US-Patent 4 879 078 beschriebene Film (d.h. aus einem einachsig orientierten Film aus einer Mischung aus 36 bis 60 Gewichtsprozent Propylen-Homopolymer oder Propylen/Ethylen-Copolymer, 36% bis 60% Kalziumkarbonat-Füllstoff auf der Basis des Gesamtgewichts des Polymers und des Füllstoffs, 0,10-2,5 Gewichtsprozent Kalziumstearat und 0-1,5 Gewichtsprozent

Stabilisator). Es gibt zwar keine bevorzugte Form oder Größe für die Membran 10, als Hinweis hat das Substrat 14 aber typisch eine Länge "L" im Bereich von 1,0 bis 4 Inch und eine Dicke "t" im Bereich von 5,0 bis 10,0 Milli-Inch. Im allgemeinen kann irgendeines der von Antoon im US-Patent 4 879 078 beschriebenen Polymere als das Substrat 14 verwendet werden, einschließlich der darin beschriebenen Polyolefin-Homopolymere.

Zahlreiche weitere Materialien mit den oben aufgelisteten Eigenschaften können als das Substrat 14 verwendet werden, einschließlich der von Anderson im US-Patent 4 842 875 beschriebenen mikroporösen Polymerfilme, die eine Vielfalt von anorganischen Füllstoffen wie Ton, Bariumsulfat, Kalziumkarbonat, Silika, Diatomeenerde und Titanoxid verwenden, sowie solcher, die organische Polymer-Füllstoffe wie Polyester, Polyamide und Polystyrol verwenden.

Außerdem wurde festgestellt, daß das Substrat 14 aus beschichtetem oder unbeschichtetem Papier mit einem Gewicht im Bereich von 55 lbs. (Pound) bis 110 lbs. bestehen kann (z.B. dem Papier der Marke TEXAPRINT oder weißes latexgetränktes C1S-Papier, das von Kimberley-Clark hergestellt wird). Tonbeschichtetes Papier sollte außerdem die oben aufgelisteten Durchlässigkeitseigenschaften und Verträglichkeitseigenschaften haben.

Die auf dem porösen Substrat 14 verwendete Beschichtung 18 kann irgendein Material sein, das die Durchlässigkeit des Substrats 14 für Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid wesentlich vermindert. Solche Materialien werden typisch als "Barrierenbeschichtungen" bezeichnet und umfassen Acrylemulsionspolymere, Polyvinylacetat-Homopolymer-Emulsionen und Nitrocellulose-Polymer. Aus praktischen Gründen sind weitere günstige Eigenschaften für die Beschichtung 18: Wasserfestigkeit, behördliche Zulassung für indirekten Nahrungsmittelkontakt und gute Filmbildungseigenschaften, nämlich die Fähigkeit, eine zusammenhängende Barrierenbeschichtung 18 zu bilden, die auf das Substrat 14 aufgetragen werden kann, ohne Nadelstichporen zu bilden.

In der bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung 18 ein Polymer auf Acrylbasis, das von Johnson & Johnson unter der Marke JONCYRYL 74F geliefert wird. Außerdem vertreibt ICI ein annehmbares Polymer auf Acrylbasis unter der Marke NeoCryl, das als die Beschichtung 18 verwendet werden kann. Als Hinweis hat die Beschichtung 18 im allgemeinen ein Beschichtungsgewicht von ungefähr 45% (d.h. ungefähr 45 Gewichtsprozent der Feststoffe) und eine Dicke "f" von ungefähr 0,25 bis 0,5 Milli-Inch. Wenn Papier als Substrat verwendet wird, kann die porösitätsmindernde Beschichtungsschicht 18 aus der Farbe bestehen, die zum Druck von Informationen auf das Papier verwendet wird (d.h., Experimente haben gezeigt, daß zum Beispiel tonbeschichtetes 80-lb(Pound)-Papier genug Farbe absorbiert, um die Durchlässigkeit des Papiers um ungefähr 70% zu vermindern). Die Beschichtung 18 kann direkt während eines Etikettenherstellungsprozesses auf das Substrat 14 aufgetragen werden, oder das Substrat 14 kann unter Verwendung von Standard-Druckprozessen unabhängig aufgetragen werden.

Im Etikettenherstellungsprozeß wird eine Rolle Substratmaterial in druckempfindliche Klebeetiketten umgewandelt. Der Umwandlungsprozeß beinhaltet, eine Rolle Substratmaterial durch eine Druckpresse des Etikettenherstellers laufen zu lassen, in der die Oberseite des Substratmaterials mit Farben bedruckt wird, der Umfang der Rückseite mit Klebstoff beschichtet wird, die Etiketten in die gewünschten Etikettenformen abgestanzt werden und die resultierende Mutter-Etikettenrolle geschlitzt und zu individuellen Etikettenrollen aufgewickelt wird, die vom Lebensmittelverpacker auf Verpackungen ausgegeben werden.

Ein weit verbreiteter Prozeß zum Drucken von rollenzugeführten druckempfindlichen Selbstklebeetiketten ist Flexographie. Flexographie ist eine Hochdrucktechnik. Der erste Schritt ist, eine flexible Druckplatte aus Gummi oder Kunststoff herzustellen, bei der der Druckbildbereich der Platte gegenüber den Nichtbildbereichen erhöht ist. Die flexible Platte wird um einen Zylinder geschlagen und in eine von mehreren Druckstationen einer Flexographiepresse gesetzt. Farbrollen auf der Presse berühren nur die Oberseite des erhöhten Bildbereichs der Flexo-Platte, und die Farbe wird direkt von den Bildbereichen der Platte auf das zu bedruckende

Substrat übertragen. Nach dem Auftragen der Farbe auf die Oberseite des Substrats wird auf die Rückseite Klebstoff aufgetragen, und die Etiketten werden durch eine Trockenstation und eine Abstanzstation geleitet und auf eine Aufnahmerolle gewickelt.

Flexographische Druckprozesse und Gravur-Druckprozesse sind beschrieben in dem Buch "Printing Ink Handbook", zusammengestellt von Product and Technical Publications Committee, National Association of Printing Ink Manufacturers, Inc., 1976.

Fig. 2 zeigt eine Draufsicht auf eine beschichtete Membran 10, bei der die Beschichtung 18 unter Verwendung des Flexographieprozesses als ein sich wiederholendes Muster aus Dreiecken aufgetragen wird. In Fig. 3 stellen die dunklen Dreiecke 24 Bereiche dar, auf die die Beschichtung 18 aufgetragen worden ist, während die hellen Dreiecke 28 Bereiche darstellen, auf die keine Beschichtung aufgetragen worden ist. Daher stellen die hellen Dreiecke 28 die bloßliegende Oberfläche 16 des Substrats 14 dar.

Ähnlich wird in Fig. 3 die Beschichtung 18 durch einen dunklen Bereich 32 dargestellt, und die bloßliegende Oberfläche 16 des Substrats 14 wird durch den hellen Bereich 36 dargestellt.

Die in Figuren 2 und 3 gezeigten Beschichtungsmuster sind Beispiele aus einer im Grunde unbegrenzten Zahl von möglichen Beschichtungsmustern. Zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung ist ein beliebiges Muster annehmbar, das den unbeschichteten, durchlässigen Bereich des Substrats 14 verkleinert.

Fig. 4 zeigt einen starren Behälter 40 zur Aufnahme von atmenden Erzeugnissen 44. Der Ausdruck "atmende Erzeugnisse" bezieht sich auf Gegenstände, die im biochemischen Wortsinn atmen (d.h. Sauerstoff aufnehmen und Kohlendioxid abgeben). Der Behälter 40 besteht aus einem im wesentlichen undurchlässigen Verpackungsmaterial 48, das die Erzeugnisse umgibt und in einer vom Verpackungs-

material 48 gebildeten Kammer 52 faßt. Der Behälter 40 verhindert somit einen merklichen Austausch von Sauerstoff oder Kohlendioxid von innerhalb oder außerhalb des Behälters 40 mit Ausnahme durch die Membran 10 hindurch.

In der bevorzugten Ausführungsform ist das Verpackungsmaterial 48 ungefähr 15-20 Milli-Inch dickes PVC. Wie im US-Patent 4 842 875 beschrieben, kann man für das Verpackungsmaterial 48 jedoch irgendein im wesentlichen undurchlässiges Material verwenden, das zur Verpackung von Erzeugnissen geeignet ist, wie Glas, Metall oder ein breites Spektrum von Kunststoffen (z.B. Polyolefine und Polystyrole). Der Ausdruck im wesentlichen undurchlässig ist im US-Patent 4 842 875 definiert und bedeutet, daß keine merkliche Menge Sauerstoff durch das Verpackungsmaterial 48 dringen kann.

In Fig. 4 ist der Behälter 40 in Form eines Korbes mit einem Unterteil 56 und einem Oberteil 60 gezeigt, die auf eine gasdichte Weise eng zusammenpassen. Man beachte jedoch, daß der Behälter 40 auch andere Formen annehmen kann, etwa eine 3 Milli-Inch dicke Polyethylen-Tasche mit einem Gehalt von 4,0%-Ethylen/Vinylacetat. Die einzige Anforderung an den Behälter 40 ist, daß er aus dem im wesentlichen undurchlässigen Verpackungsmaterial 48 besteht und daß er die Erzeugnisse 44 in einer Kammer 52 umgibt und faßt, so daß der einzige Durchgang, durch den Sauerstoff die Kammer 52 erreichen oder verlassen kann, durch die Membran 10 ist.

Im Behälter 40 gibt es eine Öffnung 64. Die Öffnung 64 ist ein offener Bereich (Loch) im Behälter 40, der nicht vom Verpackungsmaterial 48 bedeckt ist. Die Membran 10 liegt über der oder rings um die Öffnung 64, um zu verhindern, daß Gase wie Sauerstoff und Kohlendioxid zwischen der Kammer 52 und der umgebenden Atmosphäre wechseln, ohne durch die Membran 10 hindurchzugehen.

Fig. 5 zeigt eine Membran 70, bei der oben auf die Beschichtung 18 eine Farbschicht 74 gedruckt ist. Die Farbschicht 74 besteht aus wasserbasierender oder anderer Farbe, die für Sauerstoff und Kohlendioxid durchlässig ist und nur die

Funktion hat, dem Verbraucher gedruckte Informationen wie Informationen über die Erzeugnisse 44 zu vermitteln. Man beachte, daß die Relativpositionen des Substrats 14, der Beschichtung 18 und der Farbschicht 74 nicht wichtig sind. Die Farbschicht 74 könnte zwischen dem Substrat 14 und der Beschichtung 18 liegen, falls die Beschichtung 18 durchsichtig ist. Ähnlich könnten die Farbschicht 74 und die Beschichtung 18 auf entgegengesetzten Seiten des Substrats 14 liegen.

Auf die Seite des Substrats 14 ohne die Farbschicht 74 wurde ein Klebstoff 78 aufgetragen. Die Klebedicke "d" des fertigen Etiketts sollte ungefähr 1,5 Milli-Inch  $\pm$  0,3 Milli-Inch betragen. Die Hauptfunktion des Klebstoffs 78 ist, das Substrat 14 am Verpackungsmaterial 48 zu befestigen. Als Klebstoff 78 kann ein beliebiger druckempfindlicher Etikettenklebstoff verwendet werden, der für indirekten Nahrungsmittelkontakt zugelassen ist.

Wie in Fig. 5 gezeigt, wird der Klebstoff 78 im allgemeinen rings um die äußeren Ränder des Substrats 14 aufgetragen, um einen Bereich 82 auf dem Substrat 14 übrig zu lassen, der nicht mit Klebstoff 78 bedeckt ist. Da die Klebstoffbereiche 78 am Verpackungsmaterial 48 befestigt sind, ist der Teil der Membran 10, der "über" den Klebstoffbereichen 78 liegt, wirksam für Sauerstoff und Kohlendioxid undurchlässig. Somit ist nur der Teil der Membran 10, der "über" dem Bereich 82 liegt, ein "atmungsfähiger" Bereich, durch den Sauerstoff und Kohlendioxid hindurchgehen können.

Unter Bezugnahme auf Figuren 1-5 kann nun die Wirkungsweise der vorliegenden Erfindung erläutert werden. Die Beschichtung 18 wird auf das Substrat 14 aufgetragen, um die Durchlässigkeit des Substrats 14 herabzusetzen. Theoretisch kann die Durchlässigkeit für ein Substrat 14 mit einem festen Oberflächenbereich um einen beliebigen Betrag zwischen 0 und 100% herabgesetzt werden, indem die Beschichtung 18 auf einen geeigneten Bereich des Substrats 14 aufgetragen wird. Man nimmt an, daß die Beschichtung 18 die Durchlässigkeit des Substrats 14 vermindert, indem es die im Substrat 14 vorhandenen Poren versperrt, die Durchgänge für den Strom von Sauerstoff oder Kohlendioxid durch das Substrat 14 bilden.

Indem die Beschichtung 18 in einem Muster, das weniger als die gesamte Oberfläche des Substrats 14 bedeckt, auf das Substrat 14 aufgetragen wird, kann die Durchlässigkeit des Substrats 14 um einen Wert kleiner als 100% vermindert werden. Zum Beispiel bedecken in Fig. 2 die dunklen Dreiecke 24 ungefähr 80% des Oberflächenbereichs des Substrats 14, so daß man erwartet, daß die Sauerstoffdurchlässigkeit um ungefähr 80% herabgesetzt wird. Ähnlich, falls in Fig. 3 die Beschichtung 18 ungefähr 50% des Oberflächenbereichs des Substrats 14 bedeckt, wie durch den dunklen Bereich 32 dargestellt, erwartet man, daß die Sauerstoffdurchlässigkeit der in Fig. 3 gezeigten beschichteten Membran verglichen mit der Durchlässigkeit des unbeschichteten Substrats 14 um 50% herabgesetzt wird.

In der Praxis stellt man keine Eins-zu Eins-Beziehung zwischen dem beschichteten Oberflächenbereich und der Verminderung der wirksamen Durchlässigkeit fest. Allgemein ist die beobachtete Minderung der wirksamen Durchlässigkeit etwas kleiner als man erwarten würde, falls die Beschichtung ein perfekt wirksamer Porenverschluß wäre. Zum Beispiel wurde im Beispiel 1 (unten) eine Durchlässigkeitsverminderung von 31% beobachtet, wenn ein 50%-Muster verwendet wurde.

Ein Hauptvorteil der vorliegenden Erfindung ist, daß man durch Verwendung von Mustern mit unterschiedlichen Oberflächenbereichen ein einziges Substrat 14 mit fester Sauerstoffdurchlässigkeit verwenden kann, um eine Vielzahl von Membranen 14 herzustellen, die unterschiedliche Durchlässigkeiten haben, nachdem die Beschichtung 18 in unterschiedlichen Mustern und mit unterschiedlichen Beschichtungsgewichten und chemischen Zusammensetzungen aufgetragen worden ist. Dies ist nützlich, da man Membranen 10 mit wechselnder Sauerstoffdurchlässigkeit benötigt, um die Lagerfähigkeit von verschiedenen Arten von Erzeugnissen 44 zu optimieren.

In der bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtung 18 mittels eines Flexographie-Prozesses auf das Substrat 14 aufgetragen. Im Flexographie-Prozeß wird eine flexible Gummi- oder Kunststoffplatte ("Flexo-Platte") hergestellt, die ein Bild des Beschichtungsmusters trägt, das auf das Substrat 14 zu übertragen ist (z.B.

die in Figuren 2 und 3 gezeigten Muster). Während der Umwandlung wird das Beschichtungsmaterial von den erhöhten oder Bildbereichen der Flexo-Platte in dem gewünschten Muster auf das Substrat übertragen.

Um mittels des Flexographie-Prozesses von Durchlauf zu Durchlauf reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, sollten in einem bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Flexographie-System Parameter wie die folgenden geregelt werden: 1. Die tatsächlichen Temperaturen des Trockners und Klebstoffs sollten auf einem konstanten Wert gehalten werden (Farbtrocknung - 150 °F; Klebstofftiegeltemperatur - 340 °F); 2. Die Viskosität der Beschichtung sollte auf einem konstanten Wert gehalten werden (im allgemeinen ungefähr 200-250 cp(Zentipoise)); 3. Der Druck der Flexo-Platte auf das Substrat sollte gleichförmig sein, und die Flexo-Platte sollte in regelmäßigen Zeitabständen während des Laufs gereinigt werden; 4. Die Laufgeschwindigkeit sollte auf einem konstanten Wert gehalten werden (im allgemeinen ungefähr 40 ft.(Feet)/min.); und 5: Die Analox-Walze sollte während des Laufs in regelmäßigen Zeitabständen gereinigt werden, typisch ungefähr alle 1000 Abdrucke (für alle Beschichtungsläufe wurde eine 300-Zeilen-Analox-Walze mit einer Rakel verwendet).

Der Flexographie-Prozeß ist zwar das gegenwärtig bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Membranen 10, man beachte aber, daß ein beliebiges Verfahren zum Auftragen einer Beschichtung auf ein Substrat verwendet werden kann, einschließlich Tiefdruckprozessen, Buchdruckprozessen und Rotationssiebdruck-Prozessen.

#### BEISPIEL 1

Eine Rolle mikroporöser Polypropylenfilm von Hercules, Inc., ein mit Kalziumkarbonat gefüllter einachsig orientierter Polypropylenfilm mit einer Sauerstoffdurchlässigkeit von ungefähr  $565.000 \text{ cm}^3/100 \text{ Inch}^2 \cdot \text{Atmosphäre} \cdot \text{Tag}$ , wurde auf die Druckpresse geladen, und es wurden die folgenden Vorgänge an der Presse durchgeführt: 1. Eine Acrylbeschichtung (JONCYRYL 74F) mit einer geschützten chemischen Zusammensetzung wurde mittels einer Flexographieplatte auf den Film (ein

Copolymer-Substrat) aufgetragen; 2. Auf die Acrylbeschichtung wurden Grafiken und Text gedruckt; 3. Der Klebstoff wurde in einem Muster auf die Rückseite des Substrats aufgetragen; 4. Die Beschichtungen wurden bei 150 Grad F in einem Ofen getrocknet; und 5. Die Etiketten wurden in die gewünschte Form abgestanzt. Dieser Prozeß wurde einige Male wiederholt, wobei Flexographieplatten verwendet wurden, die Muster enthielten, um die Acrylbeschichtung auf 25%, 50%, 75%, 90% und 100% des Oberflächenbereichs des Substratetiketts aufzutragen. Die Durchlässigkeit der verschiedenen Etiketten wurde mittels eines Prüfgerätes für die Sauerstoffdurchlässigkeit gemessen, und es wurden die folgenden Daten erhalten (Durchlässigkeitswerte sind in Einheiten von  $\text{cm}^3/100 \text{ Inch}^2 - \text{Atmosphäre} - \text{Tag}$ ):

Probe	Bereich der Durch-lässigkeit* (x 1000)	Durchlässigkeit* (Mittel $\pm$ std) (x 1000)	Durchlässigkeit % Perm. Vermind.
Nichtumgewandelter Film	542-573	565 $\pm$ 13	--
Umgewandelter Film	517-540	529 $\pm$ 10	6%
25% Beschich-tungsgebiet	428-480	461 $\pm$ 24	18%
50% Beschich-tungsgebiet	354-432	388 $\pm$ 38	31%
75% Beschich-tungsgebiet	265-394	336 $\pm$ 49	41%
90% Beschich-tungsgebiet	63-113	78 $\pm$ 23	86%
100% Beschich-tungsgebiet	12-62	44 $\pm$ 20	92%

\* In Einheiten von  $\text{cm}^3/100 \text{ Inch}^2 - \text{Atmosphäre} - \text{Tag}$ .

TABELLE 1.

BEISPIEL 2

Eine Rolle mikroporöser Polypropylenfilm von Hercules, Inc., ein mit Kalziumkarbo-

nat gefüllter einachsig orientierter Polypropylenfilm (ein Copolymer-Substrat) mit einer Sauerstoffdurchlässigkeit von ungefähr  $477.000 \text{ cm}^3/100 \text{ Inch}^2$  - Atmosphäre - Tag, wurde wie im Beispiel 1 beschrieben in acrylbeschichtete (JONCYRYL 74F) Membranetiketten umgewandelt. Die Viskosität der Beschichtung wurde jedoch wie in Tabelle 2 angezeigt verändert, indem das Verhältnis von Acryl-emulsion zu Wasser in der Beschichtungsmischung geändert wurde.

Die Prüfung der Daten in Tabelle 2 zeigt, daß die durchschnittliche Durchlässigkeitsverminderung von der Viskosität der Beschichtung 18 abhängt, so daß dieser Parameter geregt werden kann, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Probe	Bereich der Durchlässigkeit* (x 1000)	Durchlässigkeit* (Mittel $\pm$ std) (x 1000)	Durchlässigkeit % Perm. Vermind.
Nichtumgewandelter Film	455-498	477 $\pm$ 19	--
50% Beschichtungsgebiet; Viskosität = 200 - 250 Zentipoise	263-329	299 $\pm$ 22	37%
50% Beschichtungsgebiet; Viskosität = 400 Zentipoise	191-220	210 $\pm$ 15	56%
75% Beschichtungsgebiet; Viskosität = 200 - 250 Zentipoise	120-195	158 $\pm$ 22	67%
75% Beschichtungsgebiet; Viskosität = 390 Zentipoise	172-218	196 $\pm$ 15	59%

\* In Einheiten von  $\text{cm}^3/100 \text{ Inch}^2$  - Atmosphäre - Tag.

TABELLE 2.

20.01.88

- 15 -

## BEISPIEL 3

Eine Rolle mikroporöser Polypropylenfilm von Hercules, Inc., ein mit Kalziumkarbonat gefüllter einachsig orientierter Polypropylenfilm (ein Copolymer-Substrat) mit einer Sauerstoffdurchlässigkeit von ungefähr  $567.000 \text{ cm}^3/100 \text{ Inch}^2$  - Atmosphäre - Tag, wurde auf ein Dikon-Beschichtungsgerät geladen, und es wurden aufeinanderfolgend die folgenden Vorgänge am Beschichtungsgerät durchgeführt: (1) Eine Acrylbeschichtung (NeoCryl) mit einem Feststoffgehalt von 25% wurde mittels eines Dreiwendel-Gravierzylinders (180 Zellen/Linear-Inch) auf die Oberfläche des Filmsubstrats aufgetragen, (2) der Film wurde mit einer Geschwindigkeit von 40 ft(Feet)/min durch einen Ofen mit 140 Grad F geleitet, um die Beschichtung zu trocknen, und (3) der beschichtete Film wurde auf eine Aufnahmerolle gewickelt. Dieser Prozeß wurde mit einer zweiten Rolle mikroporöser Film mit einer Sauerstoffdurchlässigkeit von  $548.000 \text{ cm}^3/100 \text{ Inch}^2$  - Atmosphäre - Tag wiederholt.

Die Daten in Tabelle 3 zeigen, daß das Gravurdruckverfahren die Durchlässigkeit des Films um ungefähr 41 bis 48 Prozent verminderte.

<u>Filmproben</u>	<u>Unbeschichteter Film Durchlässigkeit* (x 1000)</u>	<u>Gravurbeschichteter Film Durchlässigkeit* (x 1000) (Mittel <math>\pm</math> std)</u>	<u>Durchlässigkeit Perm. Vermind.</u>
6-175-01-00640-0608-58	567	294 $\pm$ 39	48,2%
6-175-01-00640-0608-64	548	323 $\pm$ 53	41,1%

\* In Einheiten von  $\text{cm}^3/100 \text{ Inch}^2$  - Atmosphäre - Tag.

TABELLE 3.

Man beachte, daß der Umwandlungsprozeß der vorliegenden Erfindung zwar als eine Folge von Vorgängen zum Auftragen von Beschichtungsschichten beschrieben wurde, die Reihenfolge des Auftragens der Schichten ist aber nicht wichtig. Außerdem beachte man, daß typischerweise jede Schicht trocknen gelassen werden muß, bevor die nächste Schicht aufgetragen wird.

20.01.

### Patentansprüche

1. Behälter zur Verzögerung der Reifung von atmenden Erzeugnisgegenständen, mit einer Packungseinrichtung (40), um einen atmenden Gegenstand (44) im wesentlichen zu umgeben und eine gegebene Menge der Gegenstände in einer durch die Packungseinrichtung gebildeten inneren Kammer (52) festzuhalten, wobei die Packungseinrichtung aus einem Material besteht, das im wesentlichen undurchlässig für Sauerstoff und Kohlendioxid ist und in dem eine Öffnung (64) gebildet ist, mindestens einer Platteneinrichtung, die ein poröses Membransubstrat (14) aufweist, um einen begrenzten Fluß von Kohlendioxid und Sauerstoff zwischen der inneren Kammer und der umgebenden Atmosphäre zu ermöglichen und um mindestens einen Pegel und das Verhältnis von Sauerstoff und Kohlendioxid in dem Behälter zu regeln, wobei die Platteneinrichtung über der Öffnung (64) und im Kontakt mit der Packungseinrichtung angeordnet ist, so daß ein Austausch von Sauerstoff oder Kohlendioxid zwischen der inneren Kammer und der umgebenden Atmosphäre im wesentlichen durch die poröse Membran hindurch stattfindet, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran (10) eine Sauerstoffdurchlässigkeit im Bereich von ungefähr 77,5 bis 465.000 Liter/m<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag (5.000 bis 30.000.000 cc/100 in<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag) hat, und gekennzeichnet durch eine porositätsmindernde Barrierenbeschichtung (18), die auf eine kontrollierte Weise auf weniger als die gesamte Oberfläche des Membransubstrats (14) aufgebracht ist, um die Durchlässigkeit des Membransubstrats für Sauerstoff oder Kohlendioxid um mehr als fünfzehn Prozent zu vermindern, wodurch im Gebrauch die Kombination aus dem undurchlässigen Behälter und der teilweise beschichteten porösen Membran die Reifung der atmenden Erzeugnisgegenstände verzögert, indem sie zuläßt, daß die Konzentration von Sauerstoff und Kohlendioxid in der inneren Kammer innerhalb eines Konzentrationsbereichs gehalten wird, der für die Art und die gegebene Menge der in den Behälter gelegten atmenden Erzeugnisgegenstände einigermaßen optimal ist.

2. Behälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierenbeschichtung (18) in einem Muster aus beschichteten Bereichen (24) und unbeschichteten

20.01.99

- 2 -

Bereichen (28) auf weniger als die gesamte Oberfläche des Substrats (14) aufgebracht ist.

3. Behälter nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsgewicht (die Dicke) der Barrierenbeschichtung (18) auf kontrollierte Weise zusätzlich vergrößert ist, um die Durchlässigkeit des Membransubstrats für Sauerstoff oder Kohlendioxid auf den gewünschten Betrag zu vermindern.
4. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Membransubstrat (14) Polymerfilm aufweist, vorzugsweise Polypropylenfilm.
5. Behälter nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Membransubstrat (14) ein Propylen-Homopolymer aufweist.
6. Behälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Membransubstrat (14) einen einachsig orientierten Polymerfilm aufweist, der aus ungefähr 36 bis 60 Gewichtsprozent Polyolefin-Polymer und 36 bis 60 Gewichtsprozent Kalziumkarbonat-Füllstoff auf der Basis des Gewichts des Polymers und des Kalziumkarbonats besteht.
7. Behälter nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin-Polymer ein Propylen/Ethylen-Copolymer aufweist.
8. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranbeschichtung (18) ein Acryl-Polymer, Polyvinylacetat oder Nitrocellulose aufweist.
9. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung (18) unter Verwendung eines Flexographie-, Tiefdruck- oder Rotationssiebdruck-Prozesses auf das Membransubstrat (14) aufgebracht ist.
10. Behälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Membransubstrat

- (14) beschichtetes oder unbeschichtetes Papier mit einem Gewicht im Bereich von 24,95 kg bis 49,90 kg (55 lbs. bis 110 lbs.) aufweist.

11. Verfahren zur Konservierung oder zur Verzögerung des Reifungsprozesses von in einen Behälter (40) gelegten atmenden Erzeugnisgegenständen (44) durch Regeln von mindestens einem der Pegel und des Verhältnisses von Sauerstoff und Kohlendioxid in dem Behälter, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die Verwendung einer einzigen Art von Membransubstrat und einer einzigen Art von im wesentlichen undurchlässigem Behälter (40) mit einer darin gebildeten Öffnung (64) fester Größe ermöglicht, um verschiedene Arten und Mengen von atmenden Gegenständen zu konservieren oder deren Reifungsprozeß zu verzögern, wobei das Verfahren folgende Verfahrensschritte aufweist:

• einen im wesentlichen undurchlässigen Behälter (40) mit einer darin gebildeten Öffnung (64) fester Größe bereitzustellen,

• ein poröses Membransubstrat (14) mit einem ersten Durchlässigkeitsgrad für Sauerstoff und Kohlendioxid im Bereich von ungefähr 77,5 bis 465.000 Liter/m<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag (5.000 bis 30.000.000 cc/100 in<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag) bereitzustellen;

• den ersten Durchlässigkeitsgrad des Substrats (14) für Sauerstoff oder Kohlendioxid um mehr als fünfzehn Prozent zu vermindern, indem eine porositätsmindernde Barrierenbeschichtung (18) auf eine kontrollierte Weise auf weniger als die gesamte Oberfläche des Substrats (14) aufgebracht wird, um eine poröse Membran (10) zu bilden;

• die poröse Membran (10) über der Öffnung (64) am Behälter zu befestigen, so daß ein Austausch von Sauerstoff oder Kohlendioxid zwischen dem Inneren des Behälters und der umgebenden Atmosphäre im wesentlichen durch die teilweise beschichtete poröse Membran (10) hindurch stattfindet, um mindestens eine von einer optimalen Konzentration von Kohlendioxid und Sauerstoff im Behälter zu erzeugen, wenn sich die bestimmte Erzeugnisart und -menge im Behälter befindet.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt zur Verminderung des ersten Durchlässigkeitsgrades des Substrats (14) den

20.01.99

- 4 -

Verfahrensschritt umfaßt, die Barrierenbeschichtung (18) in einem Muster aus beschichteten Bereichen (24) und unbeschichteten Bereichen (28) auf weniger als die gesamte Oberfläche des Substrats (14) aufzubringen.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Membransubstrat (14) einen Polymerfilm aufweist, vorzugsweise einen Polypropylenfilm.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Membransubstrat (14) ein Propylen-Homopolymer aufweist.
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Membransubstrat (14) einen mit Kalziumkarbonat gefüllten einachsig orientierten Polymerfilm aufweist, der aus ungefähr 36 bis 60 Gewichtsprozent Polyolefin-Polymer und 36 bis 60 Gewichtsprozent Kalziumkarbonat auf der Basis des Gewichts des Polymers und des Kalziumkarbonats besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin-Polymer ein Propylen/Ethylen-Copolymer aufweist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung (18) ein Acryl-Polymer, Polyvinylacetat oder Nitrocellulose aufweist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung (18) mittels eines Flexographie-, Tiefdruck- oder Rotationssiebdruck-Prozesses auf das Membransubstrat (14) aufgebracht wird.
19. Verfahren nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Membransubstrat (14) Papier mit einer Sauerstoffdurchlässigkeit im Bereich von ungefähr 77,5 bis 465.000 Liter/m<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag (5.000 bis 30.000.000 cc/100 in<sup>2</sup> - Atmosphäre - Tag) aufweist.

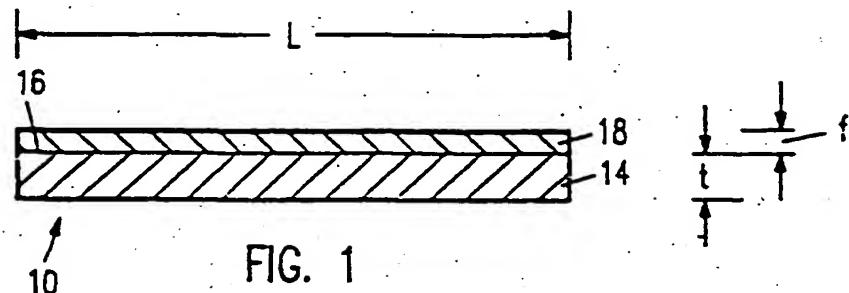
20.01.89  
1/2

FIG. 1

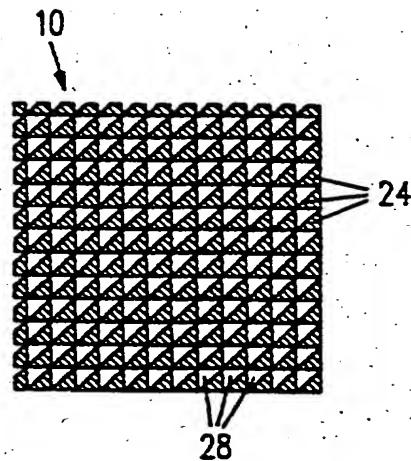


FIG. 2

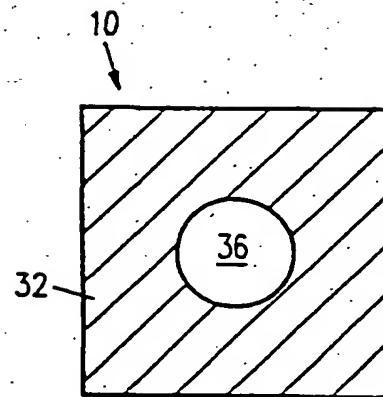


FIG. 3

20.01.99  
2/2

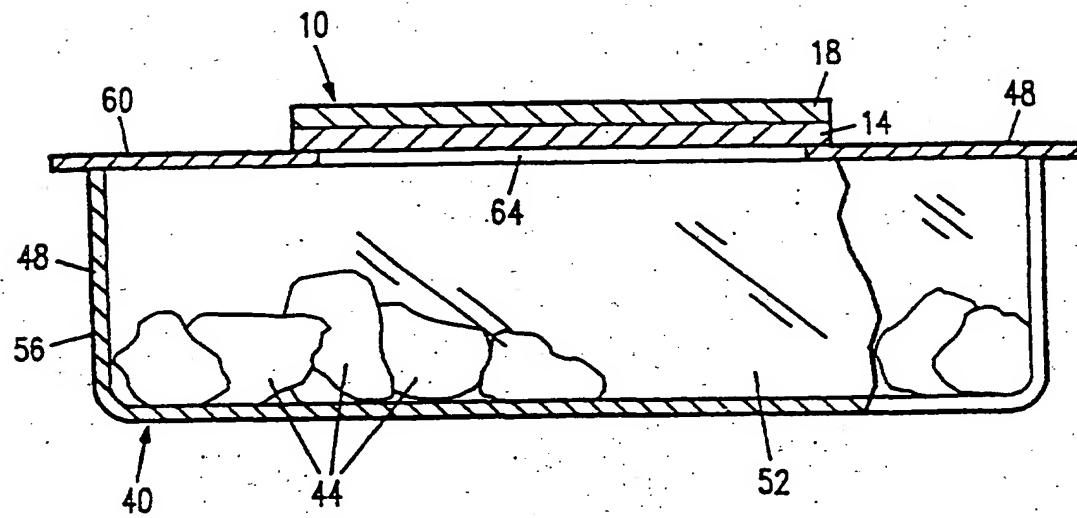


FIG. 4

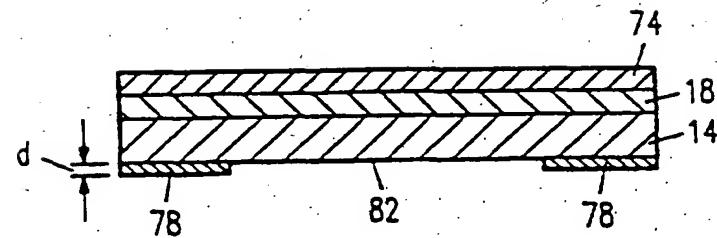


FIG. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPS)**